

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 485 823 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91118682.3**

51 Int. Cl.⁵: **C07F 17/00, C08F 4/602**

22 Anmeldetag: **01.11.91**

30 Priorität: **12.11.90 DE 4035883**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.05.92 Patentblatt 92/21

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: **Winter, Andreas, Dr.**
Taunusblick 10

W-6246 Glashütten(DE)

Erfinder: **Antberg, Martin, Dr.**

Sachsenring 10

W-6238 Hofheim am Taunus(DE)

Erfinder: **Spaleck, Walter, Dr.**

Sulzbacher Strasse 63

W-6237 Liederbach(DE)

Erfinder: **Rohrmann, Jürgen, Dr.**

Hainpfad 5

W-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

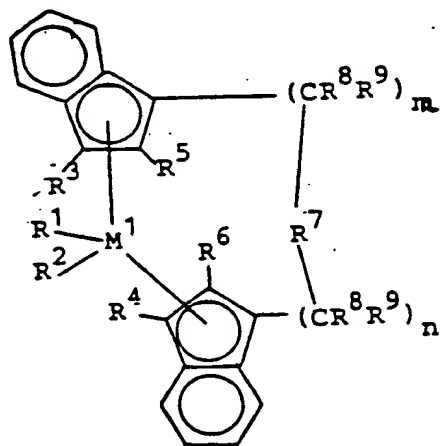
Erfinder: **Dolle, Volker, Dr.**

Hattersheimer Strasse 15

W-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

54 **2-Substituierte Bisindenylmetallocene, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Katalysatoren bei der Olefinpolymerisation.**

57 Die erfindungsgemäßen Metallocene der Formel I



(I) ,

worin bevorzugt M^1 Zr oder Hf, R^1 und R^2 Alkyl oder Halogen, R^3 und R^4 Wasserstoff, R^5 und R^6 Alkyl oder Haloalkyl, $-(CR^8R^9)_m-R^7-(CR^8R^9)_n-$ eine ein- oder mehrgliedrige Kette, bei der R^7 auch ein (subst.) Heteroatom sein kann, und $m+n$ null oder 1 bedeuten, bilden zusammen mit Aluminoxanen als Cokatalysatoren ein sehr wirksames Katalysatorsystem zur Herstellung von Polyolefinen mit hoher Molmasse.

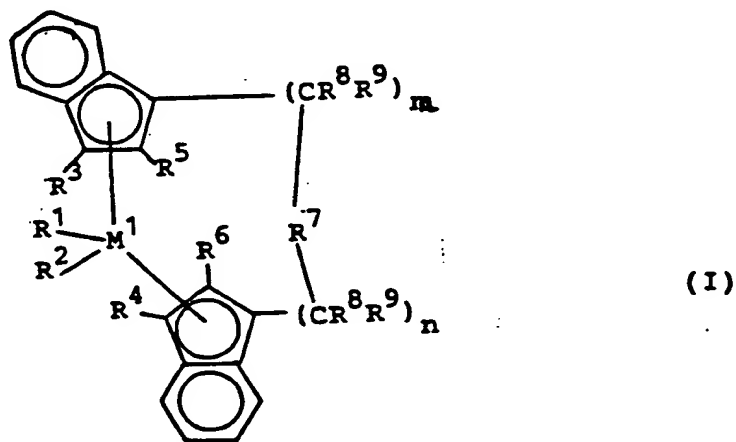
Die Vorliegende Erfindung betrifft neue in 2-Stellung substituierte Bisindenylmetallocene, die sehr vorteilhaft als Katalysatoren bei der Herstellung von Polyolefinen mit hoher Molmasse verwendet werden können.

Polyolefine mit hoher Molmasse besitzen insbesondere Bedeutung für die Herstellung von Folien, Platten oder Großhohlkörpern wie z.B. Rohre oder Formteile.

Chirale Metallocene sind in Kombination mit Aluminoxanen aktive, stereospezifische Katalysatoren zur Herstellung von Polyolefinen (US 4,769,510). Unter diesen Metallocen befinden sich auch substituierte Indenverbindungen. So ist z.B. die Verwendung des Katalysatorsystems Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondichlorid/Aluminoxan zur Herstellung von isotaktischem Polypropylen bekannt; vgl. EP-A 185 918). Sowohl dieses als auch zahlreiche andere zum Stand der Technik zählende Polymerisationsverfahren besitzen insbesondere den Nachteil, daß bei technisch interessanten Polymerisationstemperaturen nur Polymere mit unakzeptabel niedriger Molmasse erhalten werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß neue in 2-Stellung substituierte Bisindenylmetallocene geeignete Katalysatoren zur Herstellung von Olefinpolymeren mit hoher Isotaktizität, enger Molmassenverteilung und hoher Molmasse sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher die Verbindungen der nachstehenden Formel I



(I)

35 worin

M¹

R¹ und R²

ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist, gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

40

R³ und R⁴

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, einen -NR₂¹⁰, -SR¹⁰, -OSiR₃¹⁰, -SiR₃¹⁰ oder -PR₂¹⁰-Rest bedeuten, worin R¹⁰ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder eine C₆-C₁₀-Arylgruppe ist,

45

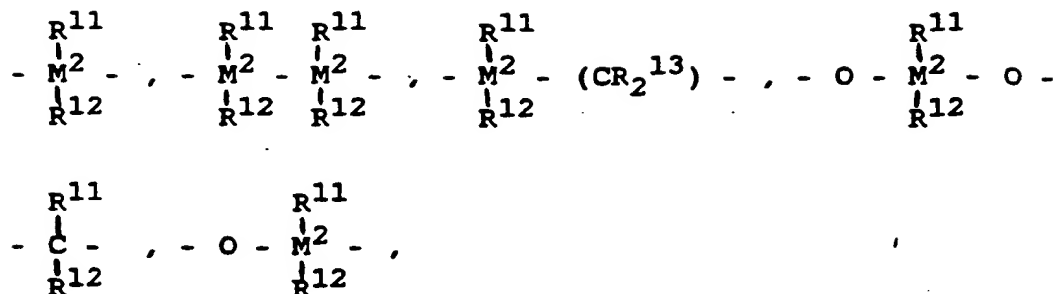
R⁵ und R⁶

gleich oder verschieden sind und die für R³ und R⁴ genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R⁵ und R⁶ nicht Wasserstoff sind,

R⁷

50

55



=BR¹¹, =AIR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO, =PR¹¹ oder =P-(O)R¹¹ ist,

wobei

R¹¹, R¹² und R¹³

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder R¹¹ und R¹² oder R¹¹ und R¹³ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M²

Silizium, Germanium oder Zinn ist,

R⁸ und R⁹

gleich oder verschieden sind und die für R¹¹ genannte Bedeutung haben und

m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist.

Alkyl steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl. Halogen (halogeniert) bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt Fluor oder Chlor.

In Formel I ist M¹ ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems, beispielsweise Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, vorzugsweise Zirkon, Hafnium und Titan.

R¹ und R² sind gleich oder verschieden und bedeuten ein

Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise

C₁-C₃-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise

C₁-C₃-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise

C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise

C₆-C₈-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise

C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise

C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise

C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise

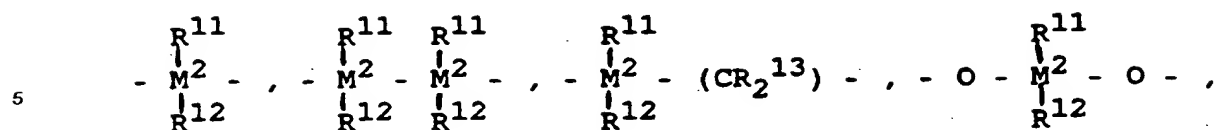
C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise

Chlor.

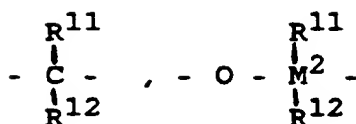
R³ und R⁴ sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, bevorzugt ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, einen -NR₂¹⁰, -SR¹⁰, -OSiR₃¹⁰, -SiR₃¹⁰ oder -PR₂¹⁰-Rest, worin R¹⁰ ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom, oder eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe oder C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe ist. Besonders bevorzugt sind R³ und R⁴ Wasserstoff.

R⁵ und R⁶ sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und haben die für R³ und R⁴ beschriebene Bedeutung, mit der Maßgabe, daß R⁵ und R⁶ nicht Wasserstoff sein dürfen. Bevorzugt sind R⁵ und R⁶ (C₁-C₄)-Alkyl, das halogeniert sein kann, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl oder Trifluormethyl, insbesondere Methyl.

R⁷ ist



10



15

$=BR^{11}$, $=AlR^{11}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{11}$, $=CO$, $=PR^{11}$ oder $=P(O)R^{11}$, wobei R^{11} , R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine C_1-C_{10} -Fluoralkylgruppe, vorzugsweise CF_3 -Gruppe, eine C_6-C_{10} -, vorzugsweise C_6-C_8 -Arylgruppe, eine C_6-C_{10} -Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C_1-C_{10} -, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C_2-C_{10} -, vorzugsweise C_2-C_4 -Alkenylgruppe, eine C_7-C_{40} -, vorzugsweise C_7-C_{10} -Arylalkylgruppe, eine C_8-C_{40} -, vorzugsweise C_8-C_{12} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7-C_{40} -, vorzugsweise C_7-C_{12} -Alkylarylgruppe bedeuten, oder R^{11} und R^{12} oder R^{11} und R^{13} bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

20

M^2 ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium.

R^7 ist vorzugsweise $-CR^{11}R^{12}$, $=SiR^{11}R^{12}$, $=GeR^{11}R^{12}$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=PR^{11}$ oder $=P(O)R^{11}$.

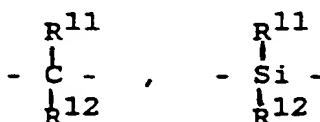
R^8 und R^9 sind gleich oder verschieden und haben die für R^{11} genannte Bedeutung.

m und n sind gleich oder verschieden und bedeuten null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1, wobei m plus n null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1 ist.

25

Somit sind die besonders bevorzugten Metallocene solche, bei denen in Formel I M^1 Zr oder Hf, R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Methyl oder Chlor, R^3 und R^4 Wasserstoff, R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl, R^7 einen Rest

30



35

und n plus m null oder 1

bedeuten; insbesondere die in den Ausführungsbeispielen aufgeführten Verbindungen I. Unter den in den Ausführungsbeispielen genannten Verbindungen I besitzen rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid, rac-Ethylen(2-methyl-1-indenyl)₂-zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondimethyl und rac-Ethylen(2-methyl-1-indenyl)₂-zirkondimethyl besondere Bedeutung.

40

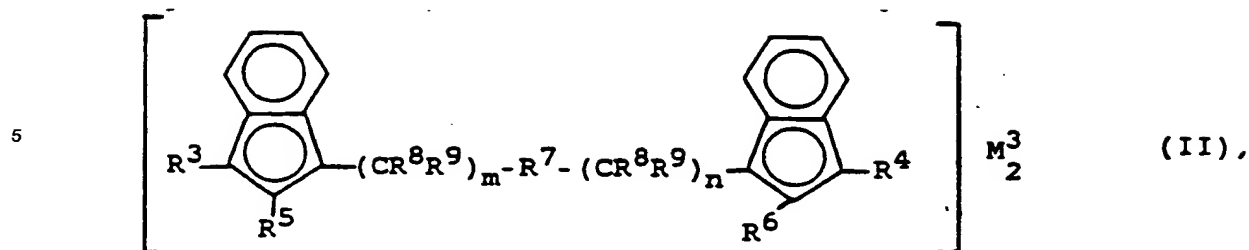
Die chiralen Metallocene werden als Racemat zur Herstellung von hochisotaktischen Poly-1-olefinen eingesetzt. Verwendet werden kann aber auch die reine R- oder S-Form. Mit diesen reinen stereoisomeren Formen ist ein optisch aktives Polymeres herstellbar. Abgetrennt werden sollte jedoch die meso-Form der Metallocene, da das polymerisationsaktive Zentrum (das Metallatom) in diesen Verbindungen wegen Spiegelsymmetrie am Zentralmetall nicht mehr chiral ist und daher kein hochisotaktisches Polymeres erzeugen kann. Wird die meso-Form nicht abgetrennt, entsteht neben isotaktischen Polymeren auch ataktisches Polymer. Für bestimmte Anwendungen - weiche Formkörper beispielsweise - kann dies durchaus wünschenswert sein.

50

Die Trennung der Stereoisomeren ist im Prinzip bekannt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der Metallocene I, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel II

55



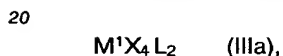
wobei $\text{R}^3\text{-R}^9$, m und n die in Formel I beschriebene Bedeutung haben und M^3 ein Alkalimetall, bevorzugt Lithium, bedeutet,

a) mit einer Verbindung der Formel III



worin M^1 die in Formel I genannte Bedeutung besitzt und X ein Halogenatom, bevorzugt Chlor, bedeutet, oder

b) mit einer Verbindung der Formel IIIa



worin M^1 und X die genannten Bedeutungen besitzen und L für einen Donorliganden steht, umgesetzt und das erhaltene Reaktionsprodukt gegebenenfalls derivatisiert.

25 Geeignete Donorliganden sind beispielsweise Tetrahydrofuran, Diethylether, Dimethylether u.ä., vorzugsweise Tetrahydrofuran (THF).

Die Synthese wird unter Schutzgas und in wasserfreien Lösemitteln durchgeführt. Im Falle a) wird zu einer Suspension der Verbindung der Formel III in einem Lösemittel wie Toluol, n-Hexan, Dichlormethan, Ether, THF, n-Pentan, Benzol, vorzugsweise in Dichlormethan oder Toluol, das getrocknete Salz der Formel II zugegeben. Die Reaktionstemperatur beträgt -78°C bis 30°C , vorzugsweise -40°C bis 10°C . Die Reaktionsdauer beträgt 0,25 bis 24 h, vorzugsweise 1 bis 4 h.

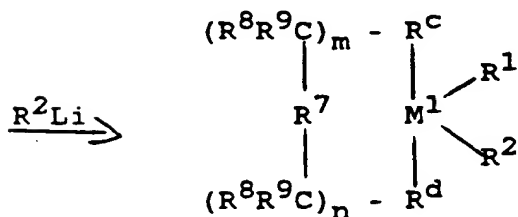
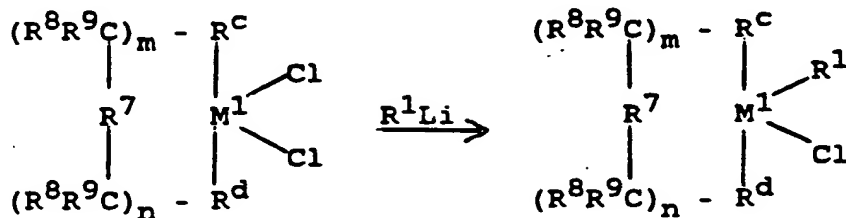
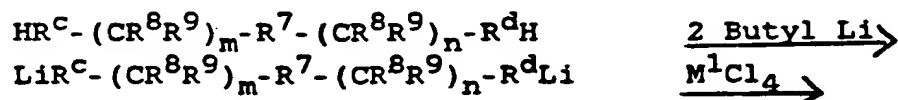
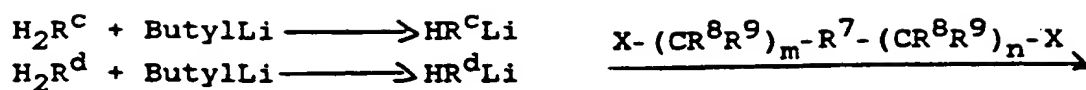
Im Falle b) wird zu einer Lösung oder einer Suspension einer Verbindung der Formel IIIa in einem Lösemittel wie Toluol, Xylol, Ether oder THF, vorzugsweise THF, eine Lösung des Salzes der Formel II in einem der obengenannten Lösemittel zugegeben. Es kann aber auch so vorgegangen werden, daß beide 35 Komponenten simultan zu einem Lösemittel getropft werden. Dies wird bevorzugt durchgeführt. Die Reaktionstemperatur beträgt -40°C bis 100°C , vorzugsweise 0°C bis 50°C , insbesondere 10°C bis 35°C . Die Reaktionsdauer beträgt 0,25 h bis 48 h, vorzugsweise 1 h bis 24 h, insbesondere 2 h bis 9 h.

Die so erhaltenen Halogenderivate können nach bekannten Standardverfahren in die Alkyl-, Aryl- oder Alkenylkomplexe umgewandelt werden.

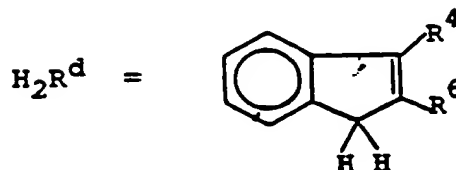
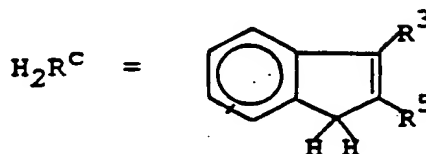
40 Die Synthese der Verbindungen der Formeln II erfolgt durch Deprotonierung. Diese Reaktion ist bekannt; vgl. J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 2030-2031, ibid. 110 (1988) 6255-6256, ibid. 109 (1987), 6544-6545, J. Organomet. Chem., 322 (1987) 65-70, New. J. Chem. 14 (1990) 499-503 und die Ausführungsbeispiele.

Auch die Synthese der protonierten Formen von den Verbindungen dieser Formeln ist beschrieben, mit 45 der Abweichung, daß sie in α - und β -Position nicht entsprechend substituiert sind (Bull. Soc. Chim., 1967, 2954). Die zu ihrer Synthese benötigten Brückenbausteine sind in der Regel bei kommerziellen Anbietern erhältlich, die benötigten Indenyl-Verbindungen dagegen nicht. Einige Synthesevorschriften beinhaltende Literaturzitate seien angegeben, die Vorgehensweise für nicht angeführte Indenderivate ist analog: J. Org. Chem., 49 (1984) 4226-4237, J. Chem. Soc., Perkin II, 1981, 403-408, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 6702, 50 J. Am. Chem. Soc., 65 (1943) 567, J. Med. Chem., 30 (1987) 1303-1308, Chem. Ber. 85 (1952) 78-85 und die Ausführungsbeispiele.

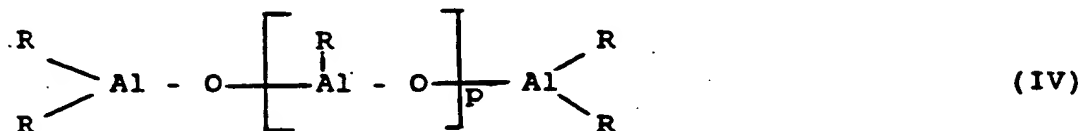
Die Metallocene I können somit prinzipiell nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:



X = Cl, Br, I, O-Tosyl;



Erfindungsgemäß wird als Cokatalysator bei der Olefinpolymerisation ein Aluminoxan der Formel (IV)



für den linearen Typ und/oder der Formel (V)

5



für den cyclischen Typ verwendet, wobei in den Formeln (IV) und (V) die Reste R gleich oder verschieden sein können und eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeutet.

Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff oder alternativ Methyl und Isobutyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R) enthalten sind.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z.B. Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle (AlR₃ + AlR'₃) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasykiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A 302 424).

Die genaue Struktur der Aluminoxane IV und V ist nicht bekannt.

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Es ist möglich, das Metallocen I vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan der Formel (IV) und/oder (V) vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kornmorphologie verbessert.

Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerter Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von 10⁻⁴ - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78 °C bis 100 °C, vorzugsweise 0 bis 70 °C.

Das Metallocen kann auch vorpolymerisiert oder auf einen Träger aufgebracht werden. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Geeignete Träger sind beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan oder andere anorganische Trägermaterialien. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form.

Eine weitere mögliche Ausgestaltung des Verfahrens besteht darin, daß man an Stelle oder neben eines Aluminoxans eine salzartige Verbindung der Formel R_xNH_{4-x}BR'₄ oder der Formel R₃PHBR'₄ als Cokatalysator verwendet. Dabei sind x = 1,2 oder 3, R = Alkyl oder Aryl, gleich oder verschieden, und R' = Aryl, das auch fluoriert oder teilfluoriert sein kann. In diesem Fall besteht der Katalysator aus dem Reaktionsprodukt eines Metallocens mit einer der genannten Verbindungen (vgl. EP-A 277 004).

Die Polymerisation oder Copolymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von 0 bis 150 °C, vorzugsweise 30 bis 80 °C, durchgeführt. Polymerisiert oder copolymerisiert werden Olefine der Formel R^a-CH=CH-R^b. In dieser Formel sind R^a und R^b gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen. R^a und R^b können jedoch auch mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden. Beispiele für solche Olefine sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Norbornen oder Norbornadien. Insbesondere wird Propylen und Ethylen polymerisiert.

Als Molmassenregler wird, falls erforderlich, Wassertoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 100 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 64 bar.

Dabei wird das Metallocen in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10^{-3} bis 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird in einer Konzentration von 10^{-5} bis 10^{-1} mol, vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-2} mol pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, genannt.

Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraction benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die erfindungsgemäßen Metallocene im technisch interessanten Temperaturbereich zwischen 30 und 80°C Polymere mit hoher Molmasse, hoher Stereospezifität und guter Kornmorphologie erzeugen.

Insbesondere die erfindungsgemäßen Zirkonocene stoßen in einem Molmassenbereich vor, der beim bisherigen Stand der Technik den Hafnocenen vorbehalten war. Diese hatten jedoch den Nachteil nur geringer Polymerisationsaktivität und sehr hoher Katalysatorkosten und die damit hergestellten Polymeren wiesen eine schlechte Pulvermorphologie auf.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Synthese der Ausgangssubstanzen

I) Synthese von 2-Me-Inden

110,45 g (0,836 mol) 2-Indanon wurden in 500 cm^3 Diethylether gelöst und 290 cm^3 3 n (0,87 mol) etherische Methylgrignardlösung so zugetropft, daß leicht refluxierte. Nach 2 h Kochen unter leichtem Rückfluß wurde auf eine Eis/Salzsäure-Mischung gegeben und mit Ammoniumchlorid ein pH von 2-3 eingestellt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit NaHCO_3 und Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Es wurden 98 g Rohprodukt (2-Hydroxy-2-methyl-indan) erhalten, welches nicht weiter gereinigt wurde.

In 500 cm^3 Toluol wurde dieses Produkt gelöst, mit 3 g p-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider bis zur Beendigung der Wasserabspaltung erhitzt, eingengt, in Dichlormethan aufgenommen und über Silicagel filtriert und im Vakuum destilliert ($80^\circ\text{C}/10\text{ mbar}$).

Ausbeute: 26,49 g (0,22 mol-26 %).

Die Synthese dieser Verbindung ist auch beschrieben in: C.F. Koelsch, P.R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 65 (1943) 567-573

II) Synthese von (2-Me-Inden) $_2\text{SiMe}_2$

13 g (100 mmol) 2-Me-Inden wurde in 400 cm^3 Diethylether gelöst und $62,5\text{ cm}^3$ 1,6 n (100 mmol) n-Butyllithium-n-Hexan-Lösung innerhalb 1 h unter Eiskühlung zugetropft und dann 1 h bei -35°C nachgerührt.

$6,1\text{ cm}^3$ (50 mmol) Dimethyldichlorsilan wurden in 50 cm^3 Et_2O vorgelegt und bei 0°C die Lithiosalzlösung innerhalb von 5 h zugetropft, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und über das Wochenende stehen gelassen.

Vom abgesetzten Feststoff wurde abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Nach Extraktion mit kleinen Portionen n-Hexan wurde filtriert und eingengt. Es fielen 5,7 g (18,00 mmol) eines weißen Kristallisats an. Die Mutterlauge wurde eingengt und dann säulenchromatographisch (n-Hexan/ H_2CCl_2 9:1 vol.) gereinigt, wobei nochmals 2,5 g (7,9 mmol-52 %) Produkt (als Isomerengemisch) anfielen.

r_F (SiO_2 ; n-Hexan/ H_2CCl_2 9:1 vol.) = 0,37

Das 1-H-NMR-Spektrum zeigt die für ein Isomerengemisch zu erwartenden Signale in Verschiebung und Integrationsverhältnis.

III) Synthese von (2-Me-Ind)₂CH₂CH₂

3 g (23 mmol) 2-Me-Inden wurden in 50 cm³ THF gelöst und 14,4 cm³ 1,6 n (23,04 mmol) n-Butyllithium-n-Hexan-Lösung zugetropft und dann 1 h bei 65 °C gerührt. Danach wurde 1 ml (11,5 mmol) 1,2-Dibromethan bei -78 °C zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmen lassen und 5 h gerührt. Nach Eindampfen wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂; n-Hexan/H₂CCl₂ 9:1 vol.).

Die produkthaltigen Fraktionen wurden vereinigt, eingedampft und in trockenem Ether aufgenommen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel abgezogen.

Ausbeute: 1,6 g (5,59 mmol - 49 %) an Isomerengemisch r_F (SiO₂; n-Hexan/H₂CCl₂ 9:1 vol.) = 0,46

Das 1-H-NMR-Spektrum entspricht der Erwartung für ein Isomerengemisch in Signalverschiebung und Integration.

Synthese der Metallocene I

IV) Synthese von rac-Dimethylsilyl(2-Me-1-indenyl)₂-zirkondichlorid

1,68 g (5,31 mmol) des Chelatliganden Dimethylsilyl(2-methylinden)₂ wurden in 50 cm³ THF gegeben und 6,63 cm³ einer 1,6 n (10,61 mmol) n-BuLi-n-Hexan-Lösung zugetropft. Die Zugabe erfolgte bei Umgebungstemperatur innerhalb 0,5 h. Nach 2 stündigem Rühren bei ca. 35 °C wurde das Lösemittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit n-Pentan verrührt, abfiltriert und getrocknet.

Das so erhaltene Dilithiosalz wurde bei -78 °C zu einer Suspension von 1,24 g (5,32 mmol) ZrCl₄ in 50 cm³ CH₂Cl₂ gegeben und die Mischung 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur über Nacht, wurde eingedampft. Das 1-H-NMR-Spektrum zeigte, neben dem Vorliegen von etwas ZrCl₄(thf)₂, ein rac-meso-Gemisch. Nach Verrühren mit n-Pentan und Trocknen wurde der feste, gelbe Rückstand in THF suspendiert, abfiltriert und NMR-spektroskopisch untersucht. Diese drei Arbeitsschritte wurden mehrmals wiederholt; schließlich wurden 0,35 g (0,73 mmol-14 %) Produkt erhalten, in dem die rac-Form, nach 1-H-NMR, auf mehr als 17:1 angereichert war.

Die Verbindung zeigte eine korrekte Elementaranalyse und die folgenden NMR-Signale (CDCl₃, 100 MHz): δ = 1,25 (s, 6H, Si-Me); 2,18 (s, 6H, 2-Me), 6,8 (s, 2H, 3-H-Ind); 6,92-7,75 (m, 8H, 4-7-H-Ind).

V) rac-Dimethylsilyl(2-Me-1-indenyl)₂-zirkondimethyl

0,24 g (0,58 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-Me-1-indenyl)₂-zirkondichlorid in 40 cm³ Et₂O wurden bei -50 °C tropfenweise mit 1,3 cm³ einer 1,6 n (2,08 mmol) etherischen MeLi-Lösung versetzt und 2 h bei -10 °C gerührt. Nach Austausch des Lösemittels gegen n-Pentan wurde noch 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt und der filtrierte Rückstand im Vakuum sublimiert. Es wurden 0,19 g (0,44 mmol-81 %) Sublimat mit einer korrekten Elementaranalyse erhalten.

VI) rac-Ethylen(2-Me-1-indenyl)₂-zirkondichlorid

Zu 5,07 g (17,7 mmol) Ligand Ethylen(2-methylinden)₂ in 200 cm³ THF wurde bei Raumtemperatur 14,2 cm³ 2,5 n (35,4 mmol) n-BuLi-n-Hexan-Lösung innerhalb 1 h zugetropft und dann 3 h bei ca. 50 °C gerührt. Dabei geht ein zwischenzeitlich gebildeter Niederschlag wieder in Lösung. Über Nacht wurde stehengelassen.

6,68 g (17,7 mmol) ZrCl₄(thf)₂ in 250 cm³ THF wurden simultan mit obiger Dilithiosalzlösung zu ca. 50 cm³ THF bei 50 °C zugetropft und dann 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Der Toluolextrakt des Eindampfrückstands wurde eingedampft. Nach Extraktion des Rückstands mit wenig THF wurde aus Toluol umkristallisiert. Dabei wurden 0,44 g (0,99 mmol-5,6 %) Produkt erhalten, wobei die rac-Form besser als 15:1 angereichert war.

Die Verbindung zeigte eine korrekte Elementaranalyse und die folgenden NMR-Signale (CDCl₃, 100 MHz): δ = 2,08 (2s, 6H, 2-Me); 3,45-4,18 (m, 4H, -CH₂CH₂-), 6,65 (2H, 3-H-Ind); 7,05-7,85 (m, 8H, 4-7-H-Ind).

VII) $\text{Me}_2\text{Zr}[(2\text{-Me-Ind})_2\text{CH}_2\text{CH}_2]$

1,43 g (3,20 mmol) $\text{Cl}_2\text{Zr}[(2\text{-Me-Ind})_2\text{CH}_2\text{CH}_2]$ wurden in 50 cm³ Et₂O gelöst und bei -40 °C tropfenweise mit 6 cm³ 1,6 n (9,6 mmol) etherischer Methyllithiumlösung versetzt. Nach 2 h Rühren bei -10 °C wurde
 5 der Eindampfrückstand in n-Hexan aufgenommen, 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann nach Filtration eingedampft und sublimiert. Ausbeute: 1,20 g (2,96 mmol-92 %); korrekte Elementaranalyse

VIII) $\text{Cl}_2\text{Zr}[(2\text{-Me-Ind})_2\text{SiPh}_2]$

10 Zu 4,41 g (10 mmol) $(2\text{-Me-Ind})_2\text{SiPh}_2$ in 40 cm³ THF wurden 12,5 cm³ 1,6 n (20 mmol) n-Butyllithium-n-Hexanlösung bei Raumtemperatur innerhalb von 0,5 h zugetropft und dann 1 h bei 55 °C gerührt. Nach Abziehen der Lösemittel wurde in n-Hexan verrührt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

2,33 g (10 mmol) ZrCl_4 wurden in 50 cm³ H_2CCl_2 suspendiert und bei -78 °C das Dilithiosalz aus obiger Reaktion zugegeben und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Filtration wurde eingedampft, mit
 15 mehreren kleinen Portionen THF gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Es wurden 2,11 g (3,51 mmol-35 %) Produkt erhalten. Die Elementaranalyse entsprach den zu fordernden C,H,Cl-Werten.

IX) $\text{Cl}_2\text{Zr}[(2\text{-Me-Ind})_2\text{SiMePh}]$

20 Zu 5,68 g (15 mmol) $(2\text{-Me-Ind})_2\text{SiMePh}$ in 50 cm³ THF wurden 12 cm³ 2,5 n (30 mmol) n-Butyllithium-n-Hexan-Lösung bei 10 °C innerhalb von 1 h zugetropft und 1 h dann bei 50 °C gerührt und eingedampft. Nach suspendieren in n-Hexan wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

3,5 g (15,02 mmol) ZrCl_4 wurden in 100 cm³ H_2CCl_2 suspendiert und das Dilithiosalz bei -78 °C zugegeben. Dann wurde 6 h bei -25 °C und 2 h bei 0 °C gerührt. Nach Filtration wurde der Eindampfrück-
 25 stand mit wenig THF mehrmals extrahiert und dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1,47 g (2,73 mmol-18 %); mit korrekter Elementaranalyse

X) $\text{Cl}_2\text{Zr}[(2\text{-Et-Ind})_2\text{CH}_2\text{CH}_2]$

30 Zu 3,77 g (11,99 mmol) $(2\text{-Et-Ind})_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ in 150 cm³ THF wurden 9,6 cm³ 2,5 n (24 mmol) n-Butyllithium-n-Hexanlösung bei Raumtemperatur innerhalb 10 min. zugetropft. Nach 2 stündigem Rühren bei 50 °C wurde die erhaltene, auf Umgebungstemperatur abgekühlte Dilithiosalzlösung simultan mit einer gleichvolumigen Lösung von 4,53 g (12 mmol) ZrCl_4 zu 50 cm³ THF bei 35 °C innerhalb von 6 h zugetropft und über Nacht weitergerührt. Der eingedampfte Ansatz wurde mit mehreren Portionen einer Toluol/n-
 35 Hexan-Mischung (vol. 3:1) extrahiert, filtriert und eingedampft. Nach Waschen mit kleinen Portionen THF wurde im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2,37 g (4,99 mmol-42 %). Die Elementaranalyse war korrekt.

XI) $\text{Cl}_2\text{Zr}[(2\text{-Et-Ind})_2\text{SiMe}_2]$

40 6,2 g (18 mmol) $(2\text{-Et-Ind})_2\text{SiMe}_2$ in 150 cm³ THF werden mit 22,5 cm³ 1,6 n (36 mmol) etherischer Methyllithiumlösung tropfenweise bei Raumtemperatur innerhalb von 1 h versetzt und bis Beendigung der Gasentwicklung bei 45 °C gerührt. Das Lösemittel wurde abgezogen und dann in n-Pentan digeriert, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Zu 4,2 g (18,02 mmol) ZrCl_4 suspendiert in 100 cm³ H_2CCl_2 wurde das Dilithiosalz bei -45 °C
 45 zugegeben und auf -20 °C erwärmen gelassen. Nach 3 h Rühren bei dieser Temperatur wurde auf Raumtemperatur erwärmt, filtriert und eingedampft. Dann wurde mit mehreren Portionen Toluol extrahiert, filtriert und eingedampft. Nach Verrühren mit n-Hexan wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1,04 g (2,06 mmol-11 %). Die Substanz zeigte eine korrekte Elementaranalyse.

50 XII) $\text{Cl}_2\text{Zr}[(2\text{-Me-Ind})_2\text{CHMeCH}_2]$

Zu 2,12 g (7,06 mmol) $(2\text{-Me-Ind})_2\text{CHMeCH}_2$ in 40 cm³ THF wurden 8,85 cm³ 1,6 n (14,16 mmol) n-Butyllithium-n-Hexanlösung bei Raumtemperatur innerhalb von 0,5 h zugetropft und dann 1,5 h bei 55 °C gerührt. Diese Lösung wurde dann bei 0 °C zu 2,66 g (7,05 mmol) $\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2$ in 50 cm³ THF über einen
 55 Zeitraum von 2 h zugegeben. Nach Rühren von 2 h bei Raumtemperatur wurde eingedampft und mit mehreren kleinen Portionen Toluol/n-Hexan 1:1 (vol.) extrahiert, eingedampft und in der Wärme mit n-Hexan extrahiert, eingeeengt und abfiltriert. Ausbeute: 0,44 g (0,96 mmol-14 %); korrekte Elementaranalyse

XIII) $\text{Cl}_2\text{Zr}[(2\text{-Me-Ind})_2\text{CMe}_2]$

1,97 g (6,56 mmol) $(2\text{-Me-Ind})_2\text{CMe}_2$ in 60 cm³ Et₂O gelöst werden mit 8,2 cm³ (13,12 mmol) 1,6 n etherischer Methyllithiumlösung tropfenweise bei 0 °C versetzt und dann 2 h refluxiert. Der Eindampfdruckstand wurde mit n-Hexan verrührt, abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

Das erhaltene Dilithiosalz wurde zu einer Suspension von 1,53 g (6,57 mmol) ZrCl_4 in 60 cm³ H_2CCl_2 bei -50 °C gegeben und 3 h bei -35 °C gerührt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur filtriert und mit wenigen Portionen Toluol/n-Hexan extrahiert, dann eingedampft, mit n-Pentan verrührt und das Lösemittel im Vakuum abgezogen. Ausbeute: 0,81 g (1,76 mmol-27 %); korrekte Elementaranalyse

XIV) $\text{Me}_2\text{Zr}[(2\text{-Me-Ind})_2\text{SiMePh}]$

2,29 g (4,25 mmol) $\text{Cl}_2\text{Zr}[(2\text{-Me-Ind})_2\text{SiMePh}]$ wurden in 50 cm³ Et₂O gelöst und bei -50 °C 6,5 cm³ 1,6 n (10,4 mmol) etherische Methyllithiumlösung zugetropft, bei -25 °C 2,5 h gerührt. Nach Austausch des Lösemittels gegen n-Hexan wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert, etwas eingeeengt, erneut filtriert und das Lösemittel abgedampft. Ausbeute: 1,58 g (3,17 mmol-75 %); korrekte Elementaranalyse

Abkürzungen:

Me = Methyl, Et = Ethyl, Bu = Butyl, Ph = Phenyl, Ind = Indenyl, THF = Tetrahydrofuran, PP = Polypropylen, PE = Polyethylen

Metallocene I als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation

Es bedeuten:

VZ = Viskositätszahl in cm³/g

M_w = Molmassengewichtsmittel in g/mol

M_w/M_n = Molmassendispersität

II = Isotaktischer Index (II = mm+1/2 mr), ermittelt durch ¹³C-NMR-Spektroskopie

SD = Polymerschüttdichte in g/dm³

MFI (230/5) = Schmelzindex, gemessen nach DIN 53735 in g/10 min

} ermittelt durch
Gelpermeations-
chromatographie

Beispiel 1

Ein trockener 24 dm³-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 12 dm³ flüssigem Propylen befüllt.

Dann wurden 35 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (entsprechend 52 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 17) zugegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten gerührt.

Parallel dazu wurden 6,9 mg (0,015 mmol) rac-Ethylen(2-Me-1-indenyl)₂zirkondichlorid in 13,5 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung (20 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert.

Die Lösung wurde dann in den Reaktor gegeben, durch Wärmezufuhr auf 70 °C aufgeheizt (10 °C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 70 °C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des überschüssigen Monomeren. Es wurden 1,56 kg Polypropylen erhalten.

Die Aktivität des Metallocens betrug somit 226 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 67 cm³/g; M_w = 58 900 g/mol; M_w/M_n = 2,0;

II = 95,9 %; SD = 350 g/dm³

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 10,1 mg (0,023 mmol) des Metallocens verwendet und es wurde bei 50 °C polymerisiert.

Es wurden 0,51 kg Polymerpulver erhalten, entsprechend einer Metallocenaktivität von 50,5 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 100 cm³/g; M_w = 108 500 g/mol; M_w/M_n = 2,2;

II = 96,4 %; MFI (230/5) = 210 g/10 min

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 10,5 mg (0,023 mmol) des Metallocens eingesetzt und es wurde bei 30 °C 10 h polymerisiert.

Es wurden 1,05 kg Polymerpulver erhalten, entsprechend einer Metallocenaktivität von 10,0 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 124 cm³/g; M_w = 157 000 g/mol; M_w/M_n = 2,2;

II = 96,3 %; MFI (230/5) = 104 g/10 min

Vergleichsbeispiele A - C

In zu den Beispielen 1 bis 3 analoger Weise wurde unter Verwendung des Metallocens rac-Ethylenbis-indenylzirkondichlorid polymerisiert. Die Viskositätszahlen und Molmassen der dabei erhaltenen Polymerprodukte betrugen:

Vergl.-beisp.	Polym.temp. [°C]	VZ [cm ³ /g]	M _w [g/mol]
A	70	30	19 900
B	50	46	38 500
C	30	60	48 700

Diese Vergleichsbeispiele zeigen den molmassenerhöhenden Einfluß des Substituenten in 2-Position am Indenylliganden.

Beispiel 4

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, verwendet wurden jedoch 4,0 mg (0,008 mmol) rac-Dimethylsilyl-(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid.

Die Metallocenaktivität betrug 293 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 171 cm³/g; M_w = 197 000 g/mol; M_w/M_n = 2,5;

II = 96,0 %; MFI (230/5) = 43,2 g/10 min; SD = 460 g/dm³,

Schmp. = 145 °C

Beispiel 5

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, verwendet wurden jedoch 6,0 mg (0,013 mmol) rac-Dimethylsilyl-(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid.

Die Polymerisationstemperatur betrug 60 °C, die Polymerisationszeit 1 h.

Die Metallocenaktivität betrug 178 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 217 cm³/g; M_w = 297 000 g/mol; M_w/M_n = 2,3;

II = 96,4 %; MFI (230/5) = 12,9 g/10 min, Schmp. = 148 °C

Beispiel 6

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, verwendet wurden jedoch 2,4 mg (0,0052 mmol) rac-Dimethylsilyl-(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid. Die Polymerisationstemperatur betrug 50 °C, die Polymerisationszeit 3 h.

Die Metallocenaktivität betrug 89 kgPP/g Metallocen x h.
 VZ = 259 cm³/g; M_w = 342 500 g/mol; M_w/M_n = 2,1;
 II = 96,8 %; MFI (230/5) = 8,1 g/10 min, Schmp. = 150 °C

5 Beispiel 7

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, verwendet wurden jedoch 9,9 mg (0,021 mmol) rac-Dimethylsilyl-(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid.

Die Polymerisationstemperatur betrug 30 °C, die Polymerisationszeit 2 h.

10 Die Metallocenaktivität betrug 26,5 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 340 cm³/g; M_w = 457 000 g/mol; M_w/M_n = 2,4;

II = 96,0 %; MFI (230/5) = 2,5 g/10 min

Beispiel 8

15

Ein trockener 24 dm³-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 6 dm³ eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100-120 °C sowie 6 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 35 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (entsprechend 52 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 17) zugegeben und der Ansatz bei 30 °C 30 Minuten gerührt.

20 Parallel dazu wurden 14,7 mg (0,031 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid in 13,5 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung (20 mmol Al) gelöst und durch 30 minütiges stehenlassen voraktiviert.

Die Lösung wurde dann in den Reaktor gegeben und das Polymerisationssystem 1 h bei 50 °C durch Kühlung gehalten. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 50 cm³ Isopropanol gestoppt.

25 Die Metallocenaktivität betrug 159,2 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 188 cm³/g; M_w = 240 000 g/mol; M_w/M_n = 2,1;

II = 96,0 %; MFI (230/5) = 28,6 g/10 min

Beispiel 9

30

Beispiel 8 wurde wiederholt, es wurden jedoch 15,2 mg (0,032 mmol) des Metallocens verwendet, die Polymerisationszeit war 2 h und die Polymerisationstemperatur war 30 °C.

Die Metallocenaktivität betrug 24,1 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 309 cm³/g; M_w = 409 000 g/mol; M_w/M_n = 2,3;

35 II = 97,0 %; MFI (230/5) = 3,5 g/10 min

Vergleichsbeispiele D - F

40 In zu den Beispielen 4, 6 und 7 analoger Weise wurde unter Verwendung des Metallocens Dimethylsilylbisindenylzirkondichlorid polymerisiert. Die Viskositätszahlen und Molmassen der dabei erhaltenen Polymerprodukte betragen:

Vergl.-beisp.	Polym.temp. [°C]	VZ [cm ³ /g]	M _w [g/mol]
D	70	47	37 500
E	50	60	56 000
F	30	77	76 900

45

50 Diese Beispiele zeigen den molmassenerhöhenden Einfluß des Substituenten in 2-Position am Indenylliganden.

Beispiel 10

55

Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 4,1 mg (0,008 mmol) des Metallocens rac-Phenyl-(methyl)silyl-(2-methyl-1-indenyl)₂ZrCl₂ verwendet.

Es wurden 1,10 kg Polypropylen erhalten, entsprechend einer Aktivität des Metallocens von 269 kg PP/g

Metallocen x h

VZ = 202 cm³/g, M_w = 230000 g/mol, M_w/M_n = 2,3, II = 97 %,

MFI (230/5) = 36 g/10 min, Schmp. = 147 °C.

5 Beispiel 11

Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 5,2 mg (0,009 mmol) des Metallocens rac-Diphenylsilyl-(2-methyl-1-indenyl)₂ZrCl₂ verwendet.

Es wurden 1,14 kg Polypropylen erhalten. Die Metallocenaktivität betrug somit 219 kg PP/g Metallocen x h.

10 VZ = 298 cm³/g, M_w = 367000 g/mol, M_w/M_n = 2,2, MFI (230/5) = 7,1 g/10 min.

Beispiel 12

15 Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 17,4 mg (0,038 mmol) des Metallocens rac-Methylethylen(2-methyl-1-indenyl)₂ZrCl₂ verwendet.

Es wurden 2,89 kg Polypropylen erhalten. Die Metallocenaktivität betrug somit 165,9 kg PP/g Metallocen x h.

VZ = 138 cm³/g, M_w = 129000 g/mol, M_w/M_n = 2,2, Schmp. = 150 °C.

20

Beispiel 13

Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 9,6 mg (0,02 mmol) des Metallocens rac-Dimethylsilyl(2-ethyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid verwendet.

25 Es wurden 1,68 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 175,0 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.

VZ = 143 cm³/g, M_x = 132000 g/mol, M_w/M_n = 2,3, Schmp. = 140 °C.

Patentansprüche

30

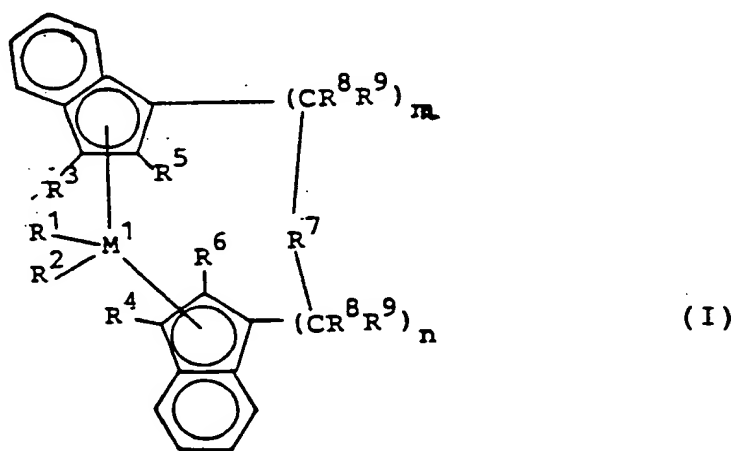
1. Verbindung der Formel I

35

40

45

50



worin

M¹

R¹ und R²

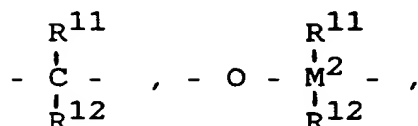
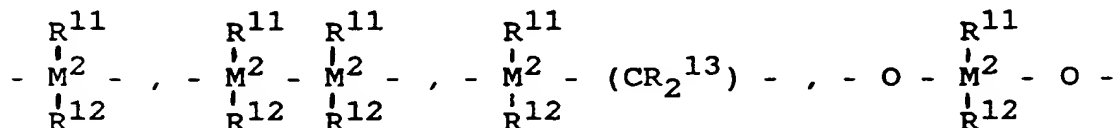
55

ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist, gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, einen $-NR_2^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR_3^{10}$, SiR_3^{10} oder $-PR_2^{10}$ -Rest bedeuten, worin R^{10} ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe ist,

R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und die für R^3 und R^4 genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R^5 und R^6 nicht Wasserstoff sind,

R^7



= BR^{11} , = AlR^{11} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO, =PR¹¹ oder =P(O)R¹¹ ist,

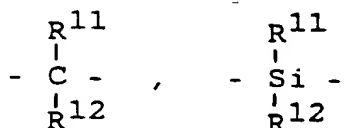
wobei

R^{11} , R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder R^{11} und R^{12} oder R^{11} und R^{13} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M^2 Silizium, Germanium oder Zinn ist,

R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und die für R^{11} genannte Bedeutung haben und m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist.

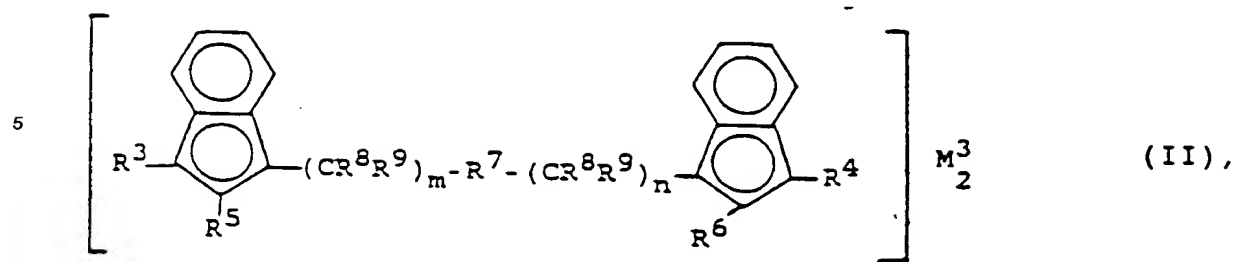
2. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I M^1 Zr oder Hf, R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Methyl oder Chlor, R^3 und R^4 Wasserstoff, R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl, R^7 einen Rest



und n plus m null oder 1 bedeuten.

3. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid, rac-Ethylen(2-methyl-1-indenyl)₂-zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondimethyl oder rac-Ethylen(2-methyl-1-indenyl)₂-zirkondimethyl, rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid, rac-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid, rac-Methylethylen(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2-ethyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid, rac-Ethylen(2-ethyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid, rac-Isopropyliden(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid oder rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondimethyl handelt.

4. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel II



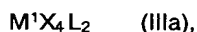
wobei $\text{R}^3\text{--R}^9$, m und n die in Formel I beschriebene Bedeutung haben und M^3 ein Alkalimetall, bevorzugt Lithium, bedeutet,

a) mit einer Verbindung der Formel III



worin M^1 die in Formel I genannte Bedeutung besitzt und X ein Halogenatom, bevorzugt Chlor, bedeutet, oder

b) mit einer Verbindung der Formel IIIa

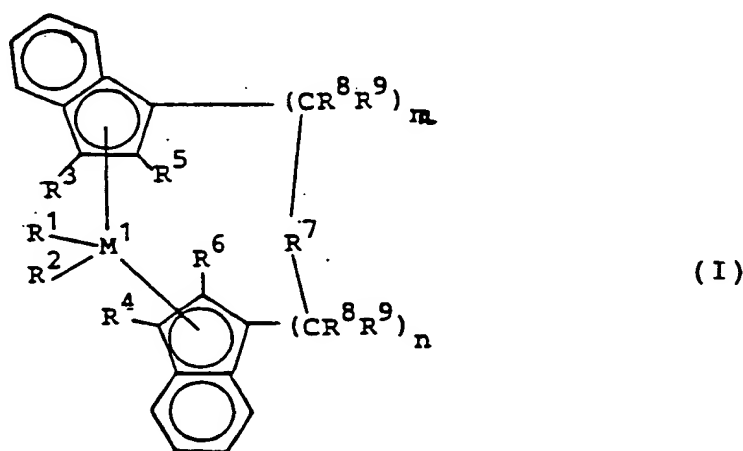


worin M^1 und X die genannten Bedeutungen besitzen und L für einen Donorliganden steht, umgesetzt und das erhaltene Reaktionsprodukt gegebenenfalls derivatisiert.

5. Verwendung einer Verbindung der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 als Katalysator bei der Olefinpolymerisation.

30 **Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES**

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I



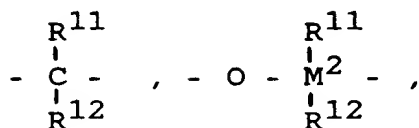
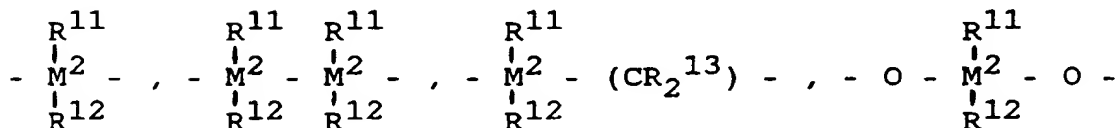
worin

M^1

R^1 und R^2

ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist, gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkylgruppe, eine $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkoxygruppe, eine $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -Arylgruppe, eine $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -Aryloxygruppe, eine $\text{C}_2\text{--C}_{10}$ -Alkenylgruppe, eine $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Alkylarylgruppe, eine $\text{C}_8\text{--C}_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, einen $-NR_2^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR_3^{10}$, SiR_3^{10} oder $-PR_2^{10}$ -Rest bedeuten, worin R^{10} ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe ist,
 R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und die für R^3 und R^4 genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R^5 und R^6 nicht Wasserstoff sind,
 R^7

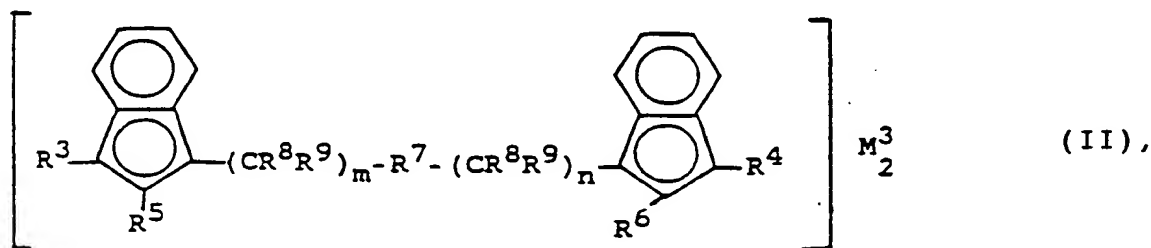


= BR^{11} , = AlR^{11} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO, =PR¹¹ oder =P(O)R¹¹ ist,

wobei
 R^{11} , R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylarylgruppe bedeuten oder R^{11} und R^{12} oder R^{11} und R^{13} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M^2 Silizium, Germanium oder Zinn ist,

R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und die für R^{11} genannte Bedeutung haben und m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel II



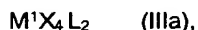
wobei R^3 - R^9 , m und n die in Formel I beschriebene Bedeutung haben und M^3 ein Alkalimetall, bevorzugt Lithium, bedeutet,

a) mit einer Verbindung der Formel III



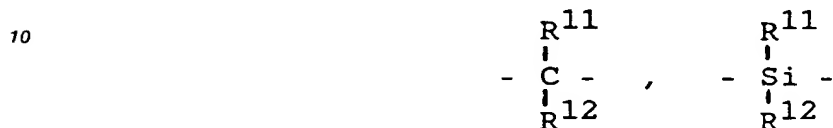
worin M^1 die in Formel I genannte Bedeutung besitzt und X ein Halogenatom, bevorzugt Chlor, bedeutet, oder

b) mit einer Verbindung der Formel IIIa



worin M¹ und X die genannten Bedeutungen besitzen und L für einen Donorliganden steht, umgesetzt und das erhaltene Reaktionsprodukt gegebenenfalls derivatisiert.

- 5 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I M¹ Zr oder Hf, R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Methyl oder Chlor, R³ und R⁴ Wasserstoff, R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl, R⁷ einen Rest



15 und n plus m null oder 1 bedeuten.

- 20 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Verbindung der Formel I um rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid, rac-Ethylen(2-methyl-1-indenyl)₂-zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondimethyl, rac-Ethylen(2-methyl-1-indenyl)₂-zirkondimethyl, rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid, rac-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid, rac-Methylethylen(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2-ethyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid, rac-Ethylen(2-ethyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid, rac-Isopropyliden(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid oder rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkonmethylhandelt.
- 25
4. Verwendung einer Verbindung der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 als Katalysator bei der Olefinpolymerisation.

30

35

40

45

50

55



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

EP 91 11 8682

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 344 887 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) * the whole document * -----	1-5	C07F17/00 C08F4/602
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.5)
			C07F C08F
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 24 JANUARY 1992	Examiner RINKEL L.J.
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document			
T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document			